

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-137105

(43)Date of publication of application : 25.10.1980

(51)Int.Cl.

C08F 2/20

(21)Application number : 54-044612

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO
KK

(22)Date of filing : 12.04.1979

(72)Inventor : TANIGUCHI YASUO
YAMAZAWA KIYOOMI

(54) SUSPENSION STABILIZER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide suspension stabilizer for suspension polymn, which produces a vinyl polymer having an appropriate apparent specific gravity, good plasticizer absorption and sharp particle size distribution, consisting of a partially saponified PVA having anionic hydrophilic gp. on its side chain.

CONSTITUTION: A copolymer of an unsaturated aliph. carboxylic acid or an ester thereof and vinyl acetate is saponified to obtain a suspension stabilizer consisting of partially saponified PVA contg. anionic hydrophilic gp. of 0.02W5mol% on its side chain and having a degree of saponification of 60W80mol%. The anionic hydrophilic gp. of the suspension stabilizer imparts an anionic property to polymer particles. The distribution of the particles is promoted by electrical repulsion. When primary particles are agglomerated and adhere to one another to grow, appropriate voids are formed and a porous vinyl polymer is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑬ 特許出願公開
昭55-137105

⑭ Int. Cl.³
C 08 F 2/20

識別記号

庁内整理番号
6505-4 J

⑮ 公開 昭和55年(1980)10月25日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑯ 懸濁安定剤

⑰ 特 願 昭54-44612

⑱ 出 願 昭54(1979)4月12日

⑲ 発 明 者 谷口保男

新潟県西頸城郡青海町大字青海
2-209番地電気化学工業株式
会社内

⑳ 発 明 者 山沢清臣

新潟県西頸城郡青海町大字青海
2-209番地電気化学工業株式
会社内

㉑ 出 願 人 電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4
番1号

明 細 書

1. 発明の名称

懸濁安定剤

2. 特許請求の範囲

側鎖に陰イオン性親水基を有する部分ケン化ポリビニルアルコールからなるビニル系化合物重合用懸濁安定剤

3. 発明の詳細な説明

本発明は、懸濁安定剤、特にビニル系化合物の懸濁重合に使用する懸濁安定剤に関する。

従来から塩化ビニル^{モノマー}単^{モノ}重合体を水懸濁液中で、単重合体に可溶なラジカル触媒の存在下重合させる場合、単重合体の油滴を水相内に分散させるために機械的攪拌下懸濁安定剤を添加している。

これらに使用する懸濁安定剤としてはポリビニルアルコール(以下PVAと略記)、セルローズ誘導体、界面活性剤等が用いられている。

このようにして得られる塩化ビニル重合体(以下PVCと略記)は熱安定性、外観見掛け比重、粒度分散等の物性がほぼ満足され、汎用樹脂として

広く使用されている。しかし、これらのPVCは多孔質性に乏しく、可塑剤の吸収量が小であり、その吸収速度が遅く、加工時のゲル化が遅いなど加工性が十分でないという欠点がある。

また、製品にフィッシュアイを生じ易く、フィルムなどの用途では製品の外観が著しく損われるので好ましくない。

PVCの加工性や可塑剤の吸収速度は何に帰因して影響されるのか明かではないが、一般的に粒子内部の空隙率すなわち粒子の多孔性によるものと考えられている。

これを改善するためにこれまで分散剤の種類、やその割合などを変えて、重合系の界面張力と粘度等を変化させ、粒子の形や大きさを変えて多孔質にしようとする提案がある。

しかし、これらの方法によれば、多孔質となつたとしても粒子の形や大きさ、ひいては見掛け比重が変化し、汎用のPVCとして適当なものとなり、また、重合安定性、熱安定性、透明性などが低下し、製造面及び品質面に問題がある。

本発明は、これらの欠点を解決したアニオン性を付与した部分ケン化PVAを懸濁安定剤とすることにより、可塑剤吸収性が良好で、粒度分布がシャープで、見掛比重が適切なPVOの製造に適した懸濁安定剤を提案するものである。

すなわち本発明は側鎖に陰イオン性親水基を有するケン化度60～80モル%の部分ケン化PVAからなるビニル系化合物の懸濁安定剤を特徴とする。

本発明において、陰イオン性親水基としては、例えば、カルボン酸、硫酸エステル、リン酸エステル及びこれらの塩類があげられる。

これらをPVAに導入する方法としてはいろいろあるが例えば不飽和脂肪族カルボン酸又はそのエステルと酢酸ビニルとの共重合体をケン化するカルボキシル化法、PVAを濃硫酸水溶液中で処理する硫酸エステル化法、クロルスルホンとPVAのOH基に縮合付加させる硫酸エステル化法、PVAと濃リン酸水溶液を加熱処理するリン酸エステル化法などがある。

(3)

の通りに重合させるのが好ましい。

例えば、PVOを製造する場合は塩化ビニルモノマーに対し上記組成の懸濁安定剤を0.01～0.3%、好ましくは0.02～0.1%添加する。又塩化ビニル単量体と水との比は重量比で1:1～1:3、好ましくは1:1.3～1:2である。

この場合、重合開始剤として

- イ) 有機過酸化物(例えばベンゾイルパーオキサイド)
- ロ) パーエステル(例えばtert-ブチルパーアセテート)
- ハ) ジアルキルパーオキシジカーボネート(例えばジエチルパーオキシジカーボネート)
- ニ) アゾ化合物(例えばアゾビスジメチルバレロニトリル)
- ホ) 有機スルホ過酸とカルボン酸(例えばアセチルクロヘキシルスルホンパーオキサイド)等を使用する。又これらの重合開始剤は単独または混合物としても使用出来、いずれの場合でもビニル系単量体に対して0.01～0.3重量%、好ま

(5)

PVAに対し、各々の陰イオンの導入量は0.02～5モル%が適当であり、0.02モル%未満ではPVOに多孔性を付与出来ず、又5モル%とえると界面活性能が強く塩化ビニルモノマー懸濁系が乳化系にまで達し懸濁重合の懸濁安定剤としては不適当である。

PVAのケン化度は水溶性、界面活性能に依り、60～80モル%が適当であり、60モル%未満では水溶性が不十分で塩化ビニル重合工程で十分安定な懸濁系を保ち得ない。又80モル%を超えるPVAは界面活性能が低く、塩化ビニルモノマーの油滴が大で従つて多孔性のPVOを得ることが出来ない。

PVAの重合度は一般に使用されている平均重合度200～2600のものが使用出来るが、水溶性、保粒コロイド性のバランスから600～1500の範囲が好ましい。

以上詳しく説明した通り本発明は上記組成の変性PVAよりなる懸濁安定剤であるが、該安定剤を使用してビニル系単量体を懸濁重合する場合は次

(4)

しくは0.01～0.1重量%添加するのが望ましい。

また重合温度は30～75℃好ましくは50～70℃程度であり重合時間は5～17時間、好ましくは7～15時間である。

また以上の通りに重合する場合に本発明にかかる懸濁安定剤は単独でもまた他の安定剤例えばPVAセルローズ誘導体、界面活性剤等と併用することが出来る。

本発明の懸濁安定剤を使用してビニル化合物を懸濁重合した重合体は細い細孔に富みかつその総容積が大きく、これはポロシティに富んでいることを裏付けるものであり、また未ゲル化粒子数が少なく、かつゲル化速度も速いことにつながるという効果がある。

このように本発明品がすぐれている理由としては、詳細は明かではないが60～80モル%の低ケン化度PVAは界面活性能が高く塩化ビニルモノマー油滴が微細となり従つてこの油滴中で重合が進み生成する一次重合体粒も微細となる一方低ケン化度PVAは塩化ビニルモノマーとの相溶性には優れているが

(6)

生成した重合体粒の保護コロイド能すなわち分散力が不十分で凝集等を招き易い、しかるに本発明の陰イオン化PVAはその陰イオン性親水基が重合体粒に陰イオン性を付与し、電位的反ばつにより粒子の分散を助長する為一次粒子が相互に凝集、ゆ着し成長する際、適度な空隙を残し多孔性を有するPVCを与えるものと考えられる。

本発明の明細書の説明は塩化ビニルの重合例を中心に説明したがこれに限られるものではなく塩化ビニルと他のビニル化合物との共重合、あるいはスチレンやメチルメタクリレート等の単量体の重合にも使用出来るものである。

なお明細書記載の部又は多は特記のない限りいずれも重量基準で示した。

次に実施例をあげてさらに本発明を説明する。

実施例1)

まず加熱、攪拌、還流冷却装置を有する重合缶に (1)酢酸ビニル75部 (2)メタノール25部 (3)ジメチルマレエート1.5モル% / VAOを仕込窒素置換後加熱し沸点で重合を進め重合率80%に

(7)

平均粒径を求め、この平均粒度を中心としてその分布巾を求めた。この結果、分布巾が比較的小さく、粒子はそろつて良好であつた。これらの条件及び結果を表1に示した。

実施例2)

ピリジンとクロルスルホンからピリジン¹⁾SO₃塩を合成し、これをピリジン¹⁾中で重合度1200、ケン化度70モル%のPVAに付加せしめ、PVA価酸エステル、ピリジン塩を生成、これを中和し、硫酸付加率/モル%/PVAの変性PVAを得、これを懸濁安定剤として用い実施例1と同様に塩¹⁾の重合を実施した。

実施例3)

重合度1,200ケン化度50モル%のPVAにベンゼン中で62%硫酸を付加せしめ中和して重合度1,200、ケン化度78%モル%硫酸付加率0.05モル%/PVAの変性PVAを得、これを懸濁安定剤として用い実施例1と同様に塩¹⁾の重合を実施した。

実施例4)

(9)

選したのち重合を停止して常法により未重合モノマーを除去、さらに得られた共重合体1モルに対して0.025モル当量のNaOH(10%メタノール溶液)を混合し重合体35%、メタノール63%、水2%、温度35℃で加アルコール反応を行ない重合度1,100、ケン化度72モル%、マレイン酸含量1.5モル%の変性PVAつまり本発明にかかる懸濁安定剤を得た。

次に、容量15立方メートルのオートクレーブ中において、上記の通りに得られた変性PVAから成る懸濁安定剤3%に対して水7500%、重合開始剤としてジエチルヘキシルパーオキシジカーボネート及びアゾビスジメチルバレロニトリルを各々0.5% (塩化ビニル単量体に対して0.01重量%)を加えて仕込んで、その後密封し、窒素置換してから、真空状態で塩化ビニル^{モ13一}単量体を5500%添加し、重合温度57℃で12~15時間重合したところ、粒状の塩化ビニル重合体約400%を得た。

以上の通りに得た塩化ビニル重合体について、

(8)

実施例1)において加アルコール分解度を調査しケン化度60モル%から80モル%マレイン酸含量1.0モル%の変性PVAを4種得た。各々について、実施例1)と同様に塩¹⁾の懸濁重合を実施した。

比較例

本発明の効果を明確にする為、塩¹⁾の懸濁重合に通常使用される下記の2種のPVAについても実施例1)と同様に塩¹⁾の重合を実施した。¹⁾は重合度2,430ケン化度79.5モル%のPVA、²⁾は重合度1,170ケン化度71.3モル%のPVAである。

(10)

表 1

変性の方法	実施例1 マレイン酸 共重合	実施例2 マレイン酸 共重合	実施例3 マレイン酸 共重合	実施例4				比較例	
				1)	2)	3)	4)	1)	2)
変性量(モル%)	1.5	1.0	0.05	マレイン酸 共重合	マレイン酸 共重合	マレイン酸 共重合	マレイン酸 共重合	なし	なし
平均重合度	1,100	1,200	1,200	1,150	1,150	1,150	1,150	2,430	1,170
ケン化度(モル%)	71.0	70.0	78.0	60.8	70.5	73.8	78.6	79.5	71.3
融点(°C)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	40	26
かさ比重(g/cc)	0.51	0.49	0.48	0.50	0.50	0.51	0.50	0.47	0.48
細孔容積(cc/g)	0.43	0.45	0.42	0.41	0.45	0.41	0.44	0.32	0.37
粒度分布 (wt%)	60メッシュ上		0	0	0	0	0	0	0
	200メッシュ下		0.1	0.5	0.3	0.5	0.2	1.4	1.4
未ゲル化粒子数	2	4	2	1	1	1	3	9	12
ゲル化 速度	混合時間3分		3.5	2.0	2.5	2.0	3.0	1.500	800
	混合時間6分		2	1	1	1	2	43	37

(//)

表1の特性値は次の通り測定した。

- (1) かさ比重… JISK 6721 による。
- (2) 細孔容積… CARLO ERBA 社製水銀圧入式ポロシメーターモデル65により細孔半径75~75000 Å について測定した。
- (3) 粒度分布… JIS-Z 8801 による。
- (4) 未ゲル化粒子数… PVC 100部、ジ-2-エチルヘキシルフタレート50部、カドシウムステアレート2部、チタン白0.5部およびカーボン粉0.025部を混合し、温度155℃の8インチロールに投入し、5分間ロール混合して、厚み0.25mmのシートを作成し、そのシートの一辺が10cmの正方形内における未ゲル化粒子数を数えた。
- (5) ゲル化速度… PVC 100部、ジ-2-エチルヘキシルアジペート50部、エポキシ化大豆油(0-130P、ア

デカ-ア-ガス社製)5部、Ca-Zn系安定剤(マーク37、アデカ-ア-ガス社製)3部、滑剤(カルコール8^{SP}、花王石ケン社製)0.5部、ステアリン酸バリウム0.8部、チタン白0.5部およびカーボン粉0.05部を混合し、温度145℃の8インチロールに投入し、所定時間混合して、厚み0.25mmのシートを作成し、そのシートの一辺が10cmの正方形内における未ゲル化粒子数を数えた。

特許出願人 電気化学工業株式会社

(12)

(13)